

(19) 【発行国】日本国特許庁 (J.P.)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □ □

(12) 【公報種別】特許公報 (B2)

(12) [Kind of Document] Patent communiqué (B2)

(11) 【公告番号】特公平 6-91992

(11) [Public notice number] Japanese Examined Patent Publication
Hei 6-91992

(24) (44) 【公告日】平成 6 年 (1994) 11 月 16 日

(24) (44) [Public notice day] 1994 (1994) November 16 day

(54) 【発明の名称】高濃度硝酸アンモニウム含有廃水の処理方法

(54) [Title of Invention] TREATMENT METHOD OF HIGHLY
CONCENTRATED AMMONIUM NITRATE-CONTAINING
WASTE WATER

(51) 【国際特許分類第 5 版】

(51) [International Patent Classification 5th Edition]

C02F 1/74 101 9045-40

C02F 1/74 101 9045-40

1/58 CDJ

1/58 CDJ

1/74 ZAB 9045-40

1/74 ZAB 9045-40

【発明の数】 2

[Number of invention] 2

【全頁数】 4

[Number of Pages in Document] 4

(21) 【出願番号】特願昭 60-98297

(21) [Application Number] Patent application Showa 60-98297

(22) 【出願日】昭和 60 年 (1985) 5 月 9 日

(22) [Application Date] 1985 year (1985) May 9 day

(65) 【公開番号】特開昭 61-257292

(65) [Publication Number] Japan Unexamined Patent Publication S
howa 61-257292

(43) 【公開日】昭和 61 年 (1986) 11 月 14 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1986 year (19
86) November 14 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 999999999

[Applicant Code] 999999999

【氏名又は名称】大阪瓦斯株式会社

[Name] OSAKA GAS CO., LTD.

【住所又は居所】大阪府大阪市中央区平野町 4 丁目 1 番 2 号

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Hirano-cho 4-Cho
me 1-2

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】原田 吉明

[Name] Harada, Yoshiaki

【住所又は居所】大阪府大阪市東区平野町 5 丁目 1 番地
大阪瓦斯株式会社内[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Higashi-ku Hirano
-cho 5-Chome 1 Osaka Gas Co., Ltd.

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】沖野 貞造

[Name] Ohno, Tadamasa

【住所又は居所】大阪府大阪市東区平野町 5 丁目 1 番地
大阪瓦斯株式会社内[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Higashi-ku Hirano
-cho 5-Chome 1 Osaka Gas Co., Ltd.

(72) 【発明者】

【氏名】 萬木 茂信

【住所又は居所】 大阪府大阪市東区平野町5丁目1番地
大阪瓦斯株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 山田 裕紀子

【住所又は居所】 大阪府大阪市東区平野町5丁目1番地
大阪瓦斯株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二 (外2名)

【審査官】 池崎 美祝

(56) 【参考文献】

【文献】 特開昭54-42851 (JP, A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝酸アンモニウムを1%以上含有する高濃度硝酸アンモニウム含有廃水の処理方法であって、 $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ (モル比) となるようにアンモニアを加えた廃水を貴金属、貴金属イオンおよび可溶性貴金属化合物の少なくとも1種を触媒活性成分とする非担持触媒の存在下且つ廃水中のアンモニア、有機性物質および無機性物質を N_2 、 H_2O および CO_2 にまで分解するに必要な理論酸素量の1~1.5倍量の酸素の存在下にpH約3~11.5、温度100~370℃で湿式酸化分解することと特徴とする高濃度硝酸アンモニウム含有廃水の処理方法。

【請求項2】 硝酸アンモニウムを1%以上含有する高濃度硝酸アンモニウム含有廃水の処理方法であって、 $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ (モル比) となるようにアンモニアを加え且つ $0.1 \leq \text{COD}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 1$ (モル比) となるようにCOD成分を加えた廃水を貴金属、貴金属イオンおよび可溶性貴金属化合物の少なくとも1種を触媒活性成分とする非担持触媒の存在下且つ廃水中のアンモニア、有機性物質および無機性物質を N_2 、 H_2O および CO_2 にまで分解するに必要な理論酸素量の1~1.5倍量の酸素の存在下にpH約3~11.5、温度100~370℃で湿式酸化分解することと特徴とする高濃度硝酸アンモニウム含有廃水の処理方法。

(72) [Inventor]

[Name] Yurugi Shigenobu

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Higashi-ku Hirano
-cho 5-Chome 1 Osaka Gas Co., Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Yamada Yukiko

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Higashi-ku Hirano
-cho 5-Chome 1 Osaka Gas Co., Ltd.

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name] Saegusa Eiji (2 others)

[Examiner] Ikezaki Miho

(56) < Cited Reference(s) >

[Reference] Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-4285
1(JP,A)

[Claim(s)]

[Claim 1] Being a processing method of highly concentrated ammonium nitrate-containing waste water which ammonium nitrate 1 % or higher is contained, in order to become $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ (mole ratio), waste water which adds ammonia, under existing of unborne catalyst which designates at least 1 kind of noble metal, noble metal ion and soluble noble metal compound as the catalytically active component, at same time under existing of oxygen of the 1 to 1.5-fold amount of theoretical oxygen amount which is necessary in order to disassemble ammonia in waste water, organic substance and inorganic substance to the N_2 , H_2O and CO_2 , it designates that wet type oxidative decomposition it does as feature with pH approximately 3 to 11.5, temperature 100 to 370 °C, processing method of highly concentrated ammonium nitrate-containing waste water.

[Claim 2] Being a processing method of highly concentrated ammonium nitrate-containing waste water which ammonium nitrate 1 % or higher is contained, in order to become $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ (mole ratio), ammonia is added, at same time in order to become $0.1 \leq \text{COD}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 1$ (mole ratio), waste water which adds the COD component, under existing of unborne catalyst which designates at least 1 kind of the noble metal, noble metal ion and soluble noble metal compound as catalytically active component, at same time, under existing of oxygen of the 1 to 1.5-fold amount of theoretical oxygen amount which is necessary in order to disassemble ammonia in waste water, organic substance and inorganic substance to the N_2 , H_2O and CO_2 , designates that wet type oxidative decomposition it does, with pH approximately 3

【発明の詳細な説明】産業上の利用分野本発明は、高濃度硝酸アンモニウム含有廃水の処理方法に関する。

従来技術及びその問題点

近年、水質規制の観点から化学的酸素要求物質（COD成分）のみならず、窒素成分（特にアンモニア態窒素）の除去も重要な課題となつて来た。

本発明者等は、アンモニア含有廃水の処理方法について長期にわたり種々研究を重ねた結果、特定の触媒の存在下且つ特定の条件下に湿式酸化処理を行なうことにより、操作容易にして実用下の経済性を備えたアンモニア含有廃水の処理方法を完成した（特公昭59-19757号、特公昭56-42992号、特公昭57-42391号、特公昭58-27999号、特公昭57-33320号等）。

最近、発電業界における原子力発電の比重が増大するに従つて、ウラン原料の処理及び使用済みウラン燃料の再処理工程から排出される NH_4NO_3 含有廃水の処理が重要な技術的課題となつてある。本発明者は、この様な NH_4NO_3 含有廃水の処理に上記一連のアンモニア含有廃水の処理技術（以下先願技術という）を応用することを試みた。この試みにおいて、 NH_4^+ イオンは極めて高い効率で分解されるものの、 NO_3^- イオンについては必ずしも満足すべきものとは言い難い場合もあることが判明した。これは、上記廃水中の NH_4NO_3 濃度が1%（10000ppm）から10%（100000ppm）程度にも達する場合があることによるものと推測される。

問題点を解決するための手段

本発明者は、上記の如き現状に鑑みて更に種々研究を重ねた結果、担持触媒の存在下に廃水中のアンモニア、有機性物質及び無機性物質を分解するに必要な理論酸素量以上の酸素を使用して湿式酸化を行なう先願技術に代えて、 NH_4NO_3 含有廃水に予めアンモニアを加え、液中のアンモニア成分、有機性物質及び無機性物質を分解するに必要な理論酸素量の1～1.5倍量の酸素の存在下且つ非担持触媒の存在下に該 NH_4NO_3 含有廃水の湿式酸化分解を行なう場合には NH_4^+ イオンのみならず、 NO_3^- イオンも効率良く分解されること

to 11.5, temperature 100 to 370 °C, processing method of highly concentrated ammonium nitrate-containing waste water.

[Description of the Invention] Industrial Area of Application this invention regards treatment method of highly concentrated ammonium nitrate-containing waste water.

Prior Art and its problem

Recently, chemical oxygen-demanding substance (COD component) furthermore, also removal of nitrogen component (Especially ammonia type nitrogen) became the important problem from viewpoint of water quality regulation.

As for this inventor etc, result of repeating various research over the long period concerning treatment method of ammonia-containing waste water, under existing of specific catalyst, at same time under the specific condition, by doing wet type oxidation treatment, treatment method of ammonia-containing waste water which has economy under utilizing cooperation easy was completed (Such as Japan Examined Patent Publication Sho 59-19757 number, Japan Examined Patent Publication Sho 56-42992 number, Japan Examined Patent Publication Sho 57-42391 number, Japan Examined Patent Publication Sho 58-27999 number and Japan Examined Patent Publication Sho 57-33320 number).

Recently, as density of atomic power generation in electricity generating industry increases, treatment of NH_4NO_3 -containing waste water which is discharged from re-treatment step of treatment and after use uranium fuel of uranium starting material, is becoming important technical problem. this inventor tried fact that treatment technology (You call below technology of previous application.) of above-mentioned consecutive ammonia-containing waste water is applied to treatment of this kind of NH_4NO_3 -containing waste water. At time of this trying, NH_4^+ ion quite is disassembled at high efficiency, but, Concerning NO_3^- ion, those which always it should be satisfied it is difficult to say, was ascertained. This is presumed that there are times when NH_4NO_3 concentration in the above-mentioned waste water reaches to also 1 % (10000 ppm) to 10 % (100000 ppm) extent.

Means to Solve the Problems

As for this inventor, as description above considering to present state, furthermore result of repeating various research, using oxygen of theoretical oxygen amount or more which is necessary in order to disassemble ammonia, organic substance and inorganic substance in waste water, under existing of bearing catalyst replacing to technology of previous application which does wet type oxidation, in NH_4NO_3 -containing waste water including ammonia beforehand, under existing of oxygen of 1 to 1.5-fold amount of theoretical oxygen amount which is necessary in order to

を見出した。更に本発明者の研究によれば、アンモニア及びCOD成分を加えた NH_4NO_3 含有廃水を上記と同様にして湿式酸化分解に供する場合には、分解効率が一層改善されることを見出した。即ち、本発明は、下記の2種の廃水処理方法を提供するものである。

disassemble ammonia component, organic substance and inorganic substance in liquid, at same time under existing of unborne catalyst, when wet type oxidative decomposition of said NH_4NO_3 -containing waste water is done, fact that NH_4^+ ion furthermore, also NO_3^- ion is efficiently disassembled was discovered. Furthermore when it offers to wet type oxidative decomposition according to research of the this inventor, NH_4NO_3 -containing waste water which adds ammonia and COD component to similar to description above, discovered fact that decomposition efficiency further is improved. Namely, this invention is something which offers waste water treatment method of the below-mentioned 2 kinds.

1. 硝酸アンモニウムを1%以上含有する高濃度硝酸アンモニウム含有廃水の処理方法であって、 $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ (モル比) となるようにアンモニアを加えた廃水を貴金属、貴金属イオンおよび可溶性貴金属化合物の少なくとも1種を触媒活性成分とする非担持触媒の存在下且つ廃水中のアンモニア、有機性物質および無機性物質を N_2 、 H_2O および CO_2 にまで分解するに必要な理論酸素量の1~1.5倍量の酸素の存在下にpH約3~11.5、温度100~370℃で湿式酸化分解することと特徴とする高濃度硝酸アンモニウム含有廃水の処理方法。

1. Being a processing method of highly concentrated ammonium nitrate-containing waste water which ammonium nitrate 1 % or higher is contained, in order to become $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ (mole ratio), waste water which adds ammonia, under existing of unborne catalyst which designates at least 1 kind of noble metal, the noble metal ion and soluble noble metal compound as catalytically active component, at same time under existing of oxygen of the 1 to 1.5-fold amount of theoretical oxygen amount which is necessary in order to disassemble ammonia in waste water, organic substance and inorganic substance to the N_2 , H_2O and CO_2 , it designates that wet type oxidative decomposition it does as feature with pH approximately 3 to 11.5, temperature 100 to 370 °C, processing method of highly concentrated ammonium nitrate-containing waste water.

2. 硝酸アンモニウムを1%以上含有する高濃度硝酸アンモニウム含有廃水の処理方法であって、 $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ (モル比) となるようにアンモニアを加え且つ $0.1 \leq \text{COD}/\text{NO}_3 \leq 1$ (モル比) となるようにCOD成分を加えた廃水を貴金属、貴金属イオンおよび可溶性貴金属化合物の少なくとも1種を触媒活性成分とする非担持触媒の存在下且つ廃水中のアンモニア、有機性物質および無機性物質を N_2 、 H_2O および CO_2 にまで分解するに必要な理論酸素量の1~1.5倍量の酸素の存在下にpH約3~11.5、温度100~370℃で湿式酸化分解することと特徴とする高濃度硝酸アンモニウム含有廃水の処理方法。

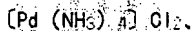
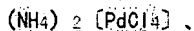
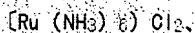
2. Being a processing method of highly concentrated ammonium nitrate-containing waste water which ammonium nitrate 1 % or higher is contained, in order to become $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ (mole ratio), ammonia is added, at same time in order to become $0.1 \leq \text{COD}/\text{NO}_3 \leq 1$ (mole ratio), waste water which adds the COD component, under existing of unborne catalyst which designates at least 1 kind of the noble metal, noble metal ion and soluble noble metal compound as catalytically active component, at same time under existing of oxygen of the 1 to 1.5-fold amount of theoretical oxygen amount which is necessary in order to disassemble ammonia in waste water, organic substance and inorganic substance to the N_2 , H_2O and CO_2 , it designates that wet type oxidative decomposition it does as feature with pH approximately 3 to 11.5, temperature 100 to 370 °C, processing method of highly concentrated ammonium nitrate-containing waste water.

本発明は、 NH_4NO_3 濃度が1%以上の高濃度硝酸アンモニウム含有廃水の処理に好適である。尚、廃水は、有機性物質及び無機性物質を併せて含んでも良い。本発明方法は、pH約3~11.5、より好ましくは8~11で効率良く実施されるので、必要ならば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ性物質により廃水のpH調整を予め行なっても良い。

As for this invention, NH_4NO_3 concentration is ideal in treatment of highly concentrated ammonium nitrate-containing waste water of the 1 % or higher. Furthermore, waste water is good including organic substance and inorganic substance together. Because this invention method, pH approximately 3 to 11.5, is executed efficiently with more preferably and 8 to 11, if it is necessary, it is good doing pH adjustment of waste water beforehand with sodium hydroxide, sodium carbonate and

NH_4NO_3 含有廃水に対するアンモニアの添加量は、廃水が $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ (モル比) となる量が好ましい。

本発明で使用する触媒成分としては、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム及びイリジウム等の貴金属及びそのイオン並びにこれ等貴金属の水に対し可溶性の化合物が挙げられ、これ等の1種又は2種以上を使用することが出来る。貴金属としては、より具体的にルテニウムブラック、パラジウムブラック等が例示される。貴金属イオンとしては、アンモニア、塩素、シアン、ナトリウム、カリウム等を配位子として錯化合物の形態にあるものが挙げられ、錯化合物としては、



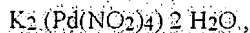
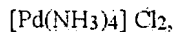
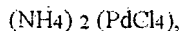
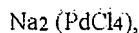
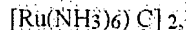
$\text{K}_2 [\text{Pd} (\text{CN})_4] 3 \text{H}_2\text{O}$ 等が例示される。水に可溶性の化合物としては、 RuCl_3 、 $\text{RuCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 、 PtCl_4 、 PdCl_2 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 、 OsCl_4 、 IrCl_3 等が例示される。触媒成分は、処理開始後しばらくの間廃水500ccに対し通常0.01~0.2g程度の割合で反応系に供給する。反応槽内には、接触面積を増大して反応を均一に進行させる為に、チタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカ、アルミナ-シリカ、活性炭、或いは鉄、ニッケル、ニッケル-クロム、ニッケル-クロム-アルミニウム、ニッケル-クロム-鉄等の金属多孔体等の球体又は粉体(破砕片、粉粒体、ペレット、円柱体等)を充填しておいても良い。反応の進行とともに反応槽内表面又は球体或いは粉体の表面に貴金属ブラックが付着形成され、これが触媒としての作用を発揮し始めるので、この時点で触媒の供給を停止すれば良い。更に時間の経過とともに上記の貴金属ブラックの触媒活性が低下すれば、触媒成分の供給を再開する。反応を回分式で行なう場合には、前記の3~5倍量程度の触媒成分を使用することが好ましい。

本発明で酸素源として使用するガスとしては、空気、酸素富化空気、酸素、更には不純物としてシアン化水素、硫化水素、アンモニア、硫黄酸化物、有機硫黄化合物、窒素酸化物、炭化水素等の少なくとも1種を含有する酸素含有廃ガスが挙げられる。これ等ガスの供給量は、廃水中に存在

calcium hydroxide or other alkaline substance

As for addition quantity of ammonia for NH_4NO_3 -containing waste water, quantity where the waste water becomes $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ (mole ratio) is desirable.

As catalyst component which is used with this invention, listing platinum, ruthenium, the rhodium, palladium, osmium and iridium or other noble metal and its ion, compound of the fusibility vis-a-vis water of these noble metal of line, can use this or other 1 kind or 2 kinds or more. As noble metal, from ruthenium black and palladium black etc are illustrated concretely. As noble metal ion, be able to list those which to form of complex with ammonia, chlorine, cyan, sodium and potassium etc as ligand, as complex,



$\text{K}_2 (\text{Pd} (\text{CN})_4) 3 \text{H}_2\text{O}$ etc is illustrated. RuCl_3 , $\text{RuCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, PtCl_4 , PdCl_2 , $\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, the OsCl_4 and IrCl_3 etc are illustrated to water as compound of the soluble. It supplies usually catalyst component, to reaction system at ratio of 0.01 to 0.2g extent the waste water 500 cc in for a while between after start of treatment vis-a-vis. Inside reaction vessel, increasing contact area, in order to advance reaction to uniform, titania, zirconia, alumina, silica, alumina-silica, activated charcoal or the iron, nickel, nickel-chromium, nickel-chromium-aluminum and nickel-chromium-iron or other metal porous article or other sphere or powder (Such as fragment, granulated powder, pellet and cylinder) it is good being filled. With advance of reaction, noble metal black deposits is formed in reaction vessel inner surface or the sphere or powder surface. Because this it starts showing action as catalyst, if supply of the catalyst is stopped with this time point, it is good. Furthermore if with passage of time catalytic activity of above-mentioned noble metal black decreases, supply of catalyst component is reopened. When it reacts with batch system, it is desirable to use catalyst component of the aforementioned 3 to 5-fold amount extent.

With this invention as oxygen source as gas which you use, you can list air, oxygen enriched air and oxygen, furthermore oxygen-containing waste gas which contains hydrogen cyanide, hydrogen sulfide, ammonia, sulfur oxide, organosulfur compound, the nitrogen oxide and hydrocarbon or other at least

するアンモニア、有機性物質及び無機性物質を分解するに必要な理論酸素量を基準として定められ、通常理論酸素量の1～1.5倍量より好ましくは理論酸素量の1.05～1.2倍の酸素が反応系に存在する様にする。酸素源として酸素含有廃ガスを使用する場合には、ガス中の有害成分も同時に分解無害化される。酸素含有ガスは、一度に供給しても良く或いは複数回に分けて供給しても良い。

反応時の温度は、通常100～370℃、より好ましくは200～300℃とする。反応時の温度が高い程、 NH_4^+ イオン及び NO_3^- イオンの除去率が高まり且つ反応塔内での廃水の滞留時間も短縮されるが、反面に於て設備費が大となるので、廃水の種類、要求される処理の程度、運転費、建設費等を総合的に考慮して定めれば良い。従つて反応時の圧力は、最低限所定温度に於て廃水が液相を保つ圧力であれば良い。

アンモニアを加えて $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ （モル比）とした NH_4NO_3 含有廃水に更にCOD成分を加え、湿式酸分解する場合の反応条件も上記と同様で良い。この場合、COD成分の添加量は、廃水に含まれる NO_3^- 1モルに対し、等モル以下、より好ましくは0.1～0.5モル程度である。

尚、本発明においては、アンモニア源或いはCOD成分とアンモニア源としては、これ等を含む各種の廃水を使用することが出来る。この場合には、コークス炉プラント並びに石炭のガス化及び液化プラントで副生するガス液、これ等プラントでのガス精製に伴って生ずる各種廃水、湿式脱硫塔及び湿式脱シアン塔からの廃水、含油廃水、活性汚泥処理水、沈降活性汚泥、化学工場廃水、石油工場廃水、し尿、下水汚泥等を同時に処理することが出来る。

発明の効果

本発明によれば、 NH_4NO_3 を高濃度で含有する廃水を効率良く処理し、 NH_4^+ イオン及び NO_3^- イオン濃度を大幅に低下させることが出来る。従つて、例えば、ウラン原料の処理工程又は使用済みウラン燃料の再処理工程から排出され、 NH_4NO_3 濃度が10%以上にも達することがある廃水等の処理を簡易な設備により容易に行なうことが出来る。

1 kind as impurity. supplied amount of these gas, can decide theoretical oxygen amount which is necessary in order to disassemble ammonia, organic substance and inorganic substance which exists in waste water as reference, 1 to 1.5-fold amount of theoretical oxygen amount; more preferably, oxygen of the 1.05 to 1.2 times of theoretical oxygen amount exists usually in reaction system. When oxygen-containing waste gas is used as oxygen source, Also toxic component in gas disassembly rendering harmless is done in the simultaneous. It is good supplying oxygen-containing gas, at one time, or dividing into the multiple times, supplying it is good.

Temperature when reacting, makes 100 to 370 °C, more preferably 200 to 300 °C usually. When temperature when reacting is high, removal rate of NH_4^+ ion and the NO_3^- ion increases, at same time, also residence time of waste water inside reaction tower is shortened. Regarding on other hand, because facilities cost becomes with large, considering the waste water types, extent of treatment which is required, operating cost and construction cost etc comprehensively, it decides. therefore as for pressure when reacting, regarding to the minimum limit specified temperature, if it is a pressure where waste water maintains liquid phase, it is good.

In NH_4NO_3 -containing waste water which is made $1 < \text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N} \leq 5$ (mole ratio) including ammonia, also the reaction condition when wet type oxidative decomposition it does is good being similar to description above furthermore including COD component. In this case, addition quantity of COD component, below equimole, is more preferably and 0.1 to 0.5 mole extent vis-a-vis NO_3^- 1 mole which is included in waste water.

Furthermore, regarding this invention, as ammonia source or COD component and ammonia source, can use various waste water which include these. In this case, with coke furnace plant and coal gasification and liquefaction plant, gas liquid which by-production is done, various waste water which it occurs attendant upon the gas purification with these plant, waste water from wet type desulfurization column and wet type cyanide-removal column, oil-containing wastewater and activated sludge treatment water, settling active sludge, it is possible to treat chemistry factory waste water, petroleum factory waste water, sewage and the sewage sludge etc in simultaneous.

Advantages of invention

According to this invention, waste water which contains NH_4NO_3 with the high concentration is efficiently treated. greatly can decrease NH_4^+ ion and NO_3^- ion concentration. therefore, to be discharged from processing step of uranium starting material or re-treatment step of after use uranium fuel. It is possible to do waste water or other treatment which has fact that the NH_4NO_3 concentration reaches to also 10 % or higher easily with simple facility.

実施例

以下実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。

参考例 1

pH10、 NH_4NO_3 濃度10%

($\text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N}=1$)の廃水100mlを容量300mlのステンレススチール製オートクレーブに收容し、250℃で60分間湿式酸化処理した。尚、反応器には、処理に先立つて空気が封入されており、これはアンモニア、有機性物質及び無機性物質を分解するに必要な理論酸素量の約1.1倍に相当する酸素を含有していた。又、該反応器には、 $\text{RuCl}_3 \cdot 0.5\text{g}$ を添加した。

NH_3 、 NO_3 及び全窒素成分の分解率を実施例1～2及び参考例2の結果とともに第1表に示す。

実施例 1

参考例1で処理したと同様の NH_4NO_3 含有廃水に所定量の $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ を加えて $\text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N}$ (モル比)を調整した後、参考例1と同様にして酸化分解処理に供した。

参考例 2

RuCl_3 に代えて PdCl_2 を使用する以外は参考例1と同様にして廃水の処理を行なった。

実施例 2

RuCl_3 に代えて PdCl_2 を使用する以外は実施例1と同様にして NH_4NO_3 含有廃水の酸化分解処理を行なった。

第 1 表

	触媒活性成分	$\text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N}$ (モル比)	NH_3 分解率 (%)	NO_3 分解率 (%)	全窒素成分分解率 (%)
参考例 1	RuCl_3	1	92	65	79
実施例 1	//	2	95	86	92
参考例 2	PdCl_2	1	83	76	80
実施例 2	//	2	96	93	95

実施例 3

Working Example

Below Working Example is shown, feature of this invention is made further clear.

Reference Example 1

PH 10 and NH_4NO_3 concentration 10 %

Waste water 100 ml of ($\text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N}=1$) is accommodated in stainless steel autoclave of volume 300 ml. 60 min wet type oxidation treatment it did with 250 °C. Furthermore, preceding treatment, air is enclosed in reactor. This contained oxygen which is suitable to approximately 1.1 times theoretical oxygen amount which is necessary in order to disassemble ammonia, the organic substance and inorganic substance. $\text{RuCl}_3 \cdot 0.5\text{g}$ was added to also, said reactor.

Decomposition ratio of NH_3 , NO_3 and total nitrogen content with result of the Working Example 1 to 2 and Reference Example 2 is shown in Table 1.

Working Example 1

Including $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ of predetermined amount to NH_4NO_3 -containing waste water which is similar to those which were treated with Reference Example 1. After adjusting $\text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N}$ (mole ratio), it offered to oxidative decomposition process to similar to the Reference Example 1.

Reference Example 2

Replacing to RuCl_3 , other than using PdCl_2 , it treated the waste water to similar to Reference Example 1.

Working Example 2

Replacing to RuCl_3 , other than using PdCl_2 , it did oxidative decomposition process of NH_4NO_3 -containing waste water to similar to Working Example 1.

Working Example 3

NH_4NO_3 濃度10%の廃水に NH_4OH を加えて $\text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N}=2$ 、 $\text{pH}10$ とした液を空間速度1.331/hr (空塔基準)として高ニッケル鋼製円筒型反応器下部に供給しつつ、空気を空間速度1921/hr (空塔基準、標準状態換算)として該反応器下部に供給して湿式酸化分解処理を行なった。液の質量速度は、 $3.08\text{ton}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ であり、供給空気は、アンモニア、有機性物質及び無機性物質を分解するに必要な理論酸素量の約1.15倍に相当する酸素を含有していた。又、反応器には、径5mmのチタニア球体が充填されており、酸化分解は、 RuCl_3 を1時間当り0.8gずつ供給しつつ、温度 250°C 、圧力 $70\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ の条件下に行なわれた。

反応を終えた気液混合相を熱回収に供した後、気液分離器に導き、分離された気相及び液相をそれぞれ間接冷却後、系外に取り出した。

気相中には、 NO_x 及び SO_x は検出されなかった。

酸化分解の結果を実施例4～6の結果とともに第2表に示す。

実施例4

NH_4NO_3 濃度10%の廃水に NH_4OH を加えて $\text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N}=2$ (モル比)とした液 ($\text{pH}10$) を空間速度0.51/hr (空塔基準)として高ニッケル鋼製円筒型反応器下部に供給しつつ、空気を空間速度721/hr (空塔基準、標準状態換算)として該反応器下部に供給して湿式酸化分解処理を行なった。液の質量速度は、 $1.16\text{ton}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ であり、供給空気は、アンモニア、有機性物質及び無機性物質を分解するに必要な理論酸素量の約1.15倍に相当する酸素を含有していた。又、反応器には、径5mmのチタニア球体が充填されており、酸化分解処理は、 PdCl_3 を1時間当り0.3gずつ供給しつつ、温度 200°C 、圧力 $45\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ の条件下に行なわれた。

反応を終えた気液混合相を熱回収に供した後、気液分離器に導き、分離された気相及び液相をそれぞれ間接冷却後、系外に取り出した。

気相中には、 NO_x 及び SO_x は検出されなかった。

実施例5

$\text{COD}/\text{NO}_3\text{-N}=0.5$ (モル比)となる様に $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ を更に加えた以外は実施例3と同様にして廃水の酸化分解を行なった。

Including NH_4OH to waste water of NH_4NO_3 concentration 10 %, While supplying to high-nickel copper cylinder type reactor bottom with liquid which is made $\text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N}=2$ and $\text{pH} 10$ as space velocity 1.331 /hr (empty column standard), space velocity 1921 /hr (empty column standard and standard state conversion) as air, supplying to said reactor bottom, it did wet type oxidative decomposition process. mass rate of liquid is $3.08\text{ton}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$. supplied air contained oxygen which is suitable to approximately 1.15 times of theoretical oxygen amount which is necessary in order to disassemble ammonia, the organic substance and inorganic substance. titania sphere of diameter 5 mm has been filled in also, reactor oxidative decomposition, while at a time per hour 0.8g supplying RuCl_3 , was done under condition of temperature 250°C and pressure $70\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$.

After offering air-liquid mixed phase which finishes reaction to heat recovery, it led to air-liquid separator, after respective indirect cooling, it removed gas phase and the liquid phase which are separated to outside the system.

It did not detect NO_x or SO_x in gas phase.

Result of oxidative decomposition with result of Working Example 4 to 6 is shown in Table 2.

Working Example 4

Including NH_4OH to waste water of NH_4NO_3 concentration 10 %, While supplying to high-nickel steel cylinder reactor bottom with liquid ($\text{pH} 10$) which is made the $\text{NH}_3\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N}=2$ (mole ratio), as space velocity 0.51 /hr (empty column reference), space velocity 721 hr (empty column reference and standard state conversion) as air, supplying to said reactor bottom, it did wet type oxidative decomposition process. mass rate of liquid is $1.16\text{ton}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$. supplied air contained oxygen which is suitable to approximately 1.15 times of theoretical oxygen amount which is necessary in order to disassemble ammonia, the organic substance and inorganic substance. titania sphere of diameter 5 mm has been filled in also, reactor oxidative decomposition process, while at a time per hour 0.3g supplying PdCl_3 , was done under condition of temperature 200°C and pressure $45\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$.

After offering air-liquid mixed phase which finishes reaction to heat recovery, it led to air-liquid separator, after respective indirect cooling, it removed gas phase and the liquid phase which are separated to outside the system.

It did not detect NO_x or SO_x in gas phase.

Working Example 5

In order to become $\text{COD}/\text{NO}_3\text{-N}=0.5$ (mole ratio), other than furthermore adding $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, the oxidative decomposition of waste

実施例 6

COD/NO₃-N=0.5 (モル比) となる様にC₆H₅OHを加えた以外は実施例 4 と同様にして廃水の酸化分解を行なった。

water was done to similar to Working Example 3.

Working Example 6

In order to become COD/NO₃-N=0.5 (mole ratio), other than adding C₆H₅OH, oxidative decomposition of waste water was done to similar to Working Example 4.

第 2 表

実施例	触媒活性成分	NH ₃ -N NO ₃ -N (モル比)	COD NO ₃ -N (モル比)	NH ₃ 分解率 (%)	NO ₃ 分解率 (%)	全窒素成分分解率 (%)	COD成分分解率 (%)
3	RuCl ₃	2	0	92	91	92	—
4	PdCl ₂	2	0	93	92	93	—
5	RuCl ₃	2	0.5	94	96	95	96
6	PdCl ₂	2	0.5	94	97	95	97

実施例 7

pH10、NH₄NO₃濃度10%

(NH₃-N/NO₃-N=2) の廃水100mlを容量300mlのステンレススチール製オートクレーブに収容し、250℃で60分間湿式酸化分解処理した。尚、反応器には、処理に先立って空気が封入されており、これはアンモニア、有機性物質及び無機性物質を分解するに必要な理論酸素量の約1.1倍に相当する酸素を含有していた。又、廃水には、ルテニウムブラック0.2gを加えた。

Working Example 7

PH 10 and NH₄NO₃ concentration 10 %

It accommodated waste water 100 ml of (NH₃-N/NO₃-N=2), in stainless steel autoclave of volume 300 ml, the 60 min wet type oxidative decomposition process did with 250 °C. Furthermore, preceding treatment, air is enclosed in reactor. This contained oxygen which is suitable to approximately 1.1 times theoretical oxygen amount which is necessary in order to disassemble ammonia, the organic substance and inorganic substance. ruthenium black 0.2g was added to also, waste water.

本実施例における結果を実施例 8 における結果とともに第 3 表に示す。

Result of this working example, with result of Working Example 8 is shown in Table 3.

実施例 8

COD/NO₃-N=0.5 (モル比) となる様にC₆H₅OHを更に加えた以外は実施例 7 と同様にしてNH₄NO₃含有廃水の酸化分解処理を行なった。

Working Example 8

In order to become COD/NO₃-N=0.5 (mole ratio), other than further adding C₆H₅OH, with as similar to Working Example 7, oxidative decomposition process of NH₄NO₃-containing waste water was done.

第 3 表

実施例	触媒活性成分	NH ₃ -N NO ₃ -N (モル比)	COD NO ₃ -N (モル比)	NH ₃ 分解率 (%)	NO ₃ 分解率 (%)	全窒素成分分解率 (%)	COD成分分解率 (%)
7	Ru	2	0	86	97	90	—
8	//	2	0.5	89	99	92	98